



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

EPO 4/11949

REC'D 16 DEC 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03025524.4

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
im Auftrag

For the President of the European Patent Ofi

Le Président de l'Office européen des breve
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 03025524.4
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 06.11.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Casale Chemicals SA
Via Sorengo 7
6900 Lugano-Besso
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Catalytic secondary reforming process and reactor for said process

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C01B/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

- 1 -

Titolo: Processo di reforming secondario catalitico e reattore per detto processo.

DESCRIZIONE

Campo di applicazione

- 5 La presente invenzione fa riferimento, nel suo aspetto più generale, ad un processo di reforming secondario catalitico, per la produzione di gas di sintesi, del tipo comprendente le fasi successive di:
- alimentare in un reattore di reforming un primo flusso gassoso comprendente idrocarburi ed un secondo flusso gassoso comprendente ossigeno, almeno uno di detti flussi gassosi essendo alimentato in detto reattore in una direzione prefissata di avanzamento sostanzialmente parallela, preferibilmente coassiale, ad un asse longitudinale di detto reattore,
 - miscelare detti flussi gassosi in detto reattore, con sostanzialmente contemporanea ossidazione degli idrocarburi di detto primo flusso gassoso da parte dell'ossigeno di detto secondo flusso.
- 20 Nel seguito della descrizione e nelle successive rivendicazioni, con il termine "idrocarburi", si intende genericamente indicare un idrocarburo o miscele di idrocarburi saturi e/o insaturi, leggeri e/o pesanti (ad esempio C1-C6); con "flusso gassoso comprendente idrocarburi" si intende indicare preferibilmente un flusso di gas proveniente da un processo di reforming primario di prescelti idrocarburi (partially reformed gases), contenente idrogeno, monossido di carbonio, biossido di carbonio, vapore ed idrocarburi non reagiti.

- 2 -

Con il termine di "flusso gassoso comprendente ossigeno", invece, si intende generalmente indicare un flusso di gas che consiste di puro ossigeno o di aria o di aria arricchita in ossigeno o che comprende ossigeno, azoto e
5 vapore in proporzioni prefissate.

Con il termine di "gas di sintesi", si intende generalmente indicare una miscela di gas utile per la produzione di metanolo oppure di ammoniaca o in generale un gas comprendente idrogeno, ossido di carbonio ed eventualmente
10 azoto.

Arta nota

E' noto che un processo di reforming secondario catalitico mirato alla produzione di gas di sintesi, avviene schematicamente in due successive fasi: una prima fase di
15 ossidazione parziale di prescelti idrocarburi ed una seconda fase di completamento della ossidazione degli idrocarburi non reagiti nella prima fase, effettuata in un appropriato letto catalitico.

Ed è noto che per ottenere una resa elevata in questa
20 seconda fase, vale a dire per ottenere un ottimale completamento della ossidazione degli idrocarburi, è necessario che temperatura e composizione all'ingresso del letto catalitico siano le più uniformi possibile, cosicché il catalizzatore possa operare, in ogni punto del letto
25 catalitico, in condizioni il più possibile vicine a quelle prefissate in sede di progetto.

Relativamente ai processi di reforming secondario della tecnica nota, è stata costantemente riscontrata all'ingresso del letto catalitico, una rilevante
30 disuniformità di distribuzione della temperatura,

- 3 -

quantificabile in un ΔT , fra due diverse zone della superficie di detto letto catalitico, che, nelle applicazioni migliori, può raggiungere 60/70°C; per questo fatto al catalizzatore non è riconosciutamente possibile
5 operare secondo le condizioni di progetto prefissate, riducendo così la resa di reazione e incrementando i costi di esercizio.

Sommario dell'invenzione

Il problema tecnico che sta alla base della presente
10 invenzione è quello di mettere a disposizione un processo di reforming catalitico secondario del tipo considerato, in cui sul letto catalitico sia garantita nel tempo una distribuzione di temperatura sostanzialmente uniforme o, al limite, variabile in un intervallo di valori molto
15 ristretto attorno ad una prefissata temperatura di progetto, così da consentire al catalizzatore stesso di operare in condizioni ottimali.

L'idea di soluzione di un tale problema tecnico è quella di realizzare, immediatamente a monte della prima fase di
20 ossidazione prevista in detto processo di reforming catalitico secondario, una miscelazione ottimale dei flussi comprendenti idrocarburi e rispettivamente ossigeno, con formazione in continuo di un flusso gassoso miscelato a tal punto da consentire alla reazione di ossidazione di
25 svilupparsi in modo uniforme ed omogeneo in tutta la massa fluida.

In altre parole, così facendo, nella prima fase del processo di reforming dell'invenzione la reazione di ossidazione di detti idrocarburi avviene con un grado di
30 conversione sostanzialmente uniforme ottenendo di

- 4 -

conseguenza all'ingresso del letto catalitico temperatura e composizione costante nei gas prodotti da tale reazione.

Sulla base di detta idea, il suddetto problema tecnico è risolto da un processo di reforming secondario catalitico del tipo considerato, caratterizzato dal fatto che detta
5 fase di miscelazione dei detti flussi gassosi avviene impartendo a detto almeno uno di detti flussi gassosi un moto rotatorio a vortice attorno a detta direzione prefissata di avanzamento.

10 Vantaggiosamente, detto primo flusso gassoso comprendente idrocarburi e detto secondo flusso gassoso comprendente ossigeno sono alimentati in detto reattore in detta direzione prefissata di avanzamento, mantenendoli separati per un tratto iniziale di detto reattore di prefissata
15 lunghezza, detti flussi essendo uno interno all'altro e coassiali, e detta fase di miscelazione avviene a valle di detto tratto, impartendo ad almeno detto flusso interno e coassiale un moto rotatorio a vortice attorno a detta direzione prefissata di avanzamento.

20 Preferibilmente, detto flusso gassoso sottoposto a moto rotatorio a vortice corrisponde a detto secondo flusso gassoso comprendente ossigeno.

La presente invenzione, inoltre, fa riferimento ad un reattore di reforming catalitico per attuare il suddetto
25 processo.

Ulteriori caratteristiche e vantaggi del trovato risulteranno maggiormente dalla descrizione dettagliata di un esempio di realizzazione di un processo di reforming catalitico secondario secondo il trovato, fatta qui di

- 5 -

seguito con riferimento ai disegni allegati, dati solo a titolo indicativo e non limitativo.

Breve descrizione delle figure

La figura 1 mostra schematicamente una vista in sezione di
5 un reattore reforming per l'attuazione di un processo secondo l'invenzione;

La figura 2 mostra schematicamente una vista in sezione di un particolare di figura 1;

La figura 3 mostra schematicamente una vista in sezione di
10 un particolare di figura 2.

Descrizione dettagliata

Con riferimento alla figura 1, un reattore per l'attuazione del processo di reforming catalitico secondario della presente invenzione è globalmente indicato con 1.

15 Tale reattore comprende un mantello 2 sostanzialmente cilindrico, con asse A-A verticale, ed avente parete interna rivestita di materiale refrattario resistente alle alte temperature, generalmente indicato con 15 nella figura 1. In detto reattore sono definite una prima zona Z1 e una
20 seconda zona Z2, sovrapposte e tra loro in comunicazione di fluido. Nella zona Z2 inferiore, è supportato, in modo di per sé noto, un letto catalitico 3, la cui superficie superiore, o "pelo libero", costituisce un piano B di separazione tra dette zone.

25 In corrispondenza delle estremità superiore ed inferiore del mantello 2, di forma tronco-conica, risultano rispettivamente definite una camera 5 di reazione, nella prima zona Z1, inferiormente delimitata da detto piano B

- 6 -

(pelo libero del letto catalitico 3), e una camera 6 di raccolta dei prodotti di reazione in comunicazione di fluido con l'esterno grazie ad un condotto 16 di scarico.

In accordo con la presente invenzione, il processo di
5 reforming catalitico secondario comprende l'alimentazione nel reattore 1, con direzione di avanzamento sostanzialmente parallela all'asse A-A di esso, di un primo flusso gassoso continuo comprendente idrocarburi e di un secondo flusso gassoso continuo comprendente ossigeno.
10 Quest'ultimo avendo una direzione di avanzamento sostanzialmente coassiale rispetto all'asse A-A del reattore 1.

In particolare, secondo una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detti flussi gassosi
15 sono mantenuti tra loro separati per un tratto 19 iniziale di detto reattore 1, di prefissata lunghezza, utilizzando a tale scopo un primo condotto 8 e un secondo condotto 7 tubolari, rigidi, preferibilmente rettilinei, coassiali e concentrici. Il secondo condotto 7 è disposto internamente
20 a detto primo condotto 8, e tra i due condotti è definita una intercapedine anulare 9.

Detti condotti 7, 8 hanno lunghezza prefissata e sono nell'esempio estesi assialmente nella zona Z1 che, per loro tramite, risulta in comunicazione di fluido con sorgenti
25 (non rappresentate) di detti primo e secondo flusso gassoso, esterne al reattore di reforming 1. Preferibilmente, detto secondo condotto 7 si estende assialmente nella zona di reazione 5.

Preferibilmente, il primo flusso gassoso percorre la detta
30 intercapedine 9, mentre il secondo flusso gassoso percorre

- 7 -

il secondo condotto 7, risultando così interno e coassiale a detto primo flusso gassoso.

Il primo flusso gassoso, quello comprendente idrocarburi, all'atto dell'immissione nell'intercapedine 9 tramite il
5 condotto 11 ad asse C-C generalmente perpendicolare all'asse A-A, viene fatto passare attraverso un dispositivo distributore 10 al fine di ottenere una distribuzione di velocità uniforme nell'intercapedine 9.

In accordo con una caratteristica della presente
10 invenzione, al secondo flusso gassoso, quello comprendente ossigeno, viene impresso un moto rotatorio attorno alla direzione di avanzamento, mentre percorre il rispettivo secondo condotto 7.

Vantaggiosamente detto moto rotatorio è un moto cosiddetto
15 a vortice ed è ottenuto tramite un appropriato dispositivo cosiddetto swirlatore 12, supportato nel secondo condotto 7 ad un prefissata distanza dalla estremità di esso aperta nella zona Z1.

Ad esempio, il dispositivo swirlatore 12 è del tipo
20 comprendete alette inclinate o elicoidali, non rappresentate in quanto di per se note, capaci di imprimere un moto rotatorio ad un fluido che le attraversa.

Quando il secondo flusso gassoso giunge all'estremità
25 aperta 18 del secondo condotto 7, proprio a causa del moto rotatorio devia in direzione sostanzialmente radiale verso le pareti di detta camera 5.

In questo modo, lo strato superficiale di detto secondo flusso entra a contatto con il primo flusso che fluisce coassialmente ed esternamente a detto secondo flusso

- 8 -

spingendolo esternamente verso le pareti della camera 5 di reazione e consentendo la miscelazione dei due flussi.

Nel momento in cui entrano in contatto, il primo e il secondo flusso iniziano a reagire fra loro con ossidazione parziale degli idrocarburi del primo flusso, e conseguente
5 ottenimento di un terzo flusso gassoso comprendente idrogeno e monossido di carbonio oltre ad una piccola parte di idrocarburi non reagiti.

Grazie alla configurazione e al processo summenzionati,
10 all'interno della camera di reazione 5 è conseguita una efficace miscelazione, notevolmente migliorata dal moto rotatorio del secondo flusso, rispetto a un semplice contatto in equicorrente, rendendo possibile l'ottenimento di un grado di avanzamento uniforme della reazione di
15 ossidazione parziale degli idrocarburi a dare idrogeno e ossido di carbonio.

Di conseguenza si raggiungono una temperatura ed una composizione uniformi sulla superficie del letto catalitico, consentendo così al catalizzatore di operare
20 nelle condizioni di temperatura e di composizione prefissate, aumentando vantaggiosamente la resa di reazione e riducendo i costi di esercizio.

Il terzo flusso gassoso è quindi alimentato a detto letto catalitico 3, dove procede la reazione di ossidazione
25 parziale di detti idrocarburi.

All'uscita del letto catalitico 3 i gas reagiti fluiscono nella camera 6 di raccolta dei prodotti di reazione ed escono dal reattore attraverso il condotto 16 di scarico.

- 9 -

Nell'esempio delle figure 1-3, l'estremità aperta 18 del secondo condotto 7 diverge verso le pareti di detta camera 5 di reazione.

Vantaggiosamente, detta estremità 18 aperta comprende un
5 sezione 13 a forma di tronco di cono, coassiale con il
secondo condotto cilindrico 7 e avente conicità rivolta
verso il centro del secondo condotto 7, con angolo di
apertura ad ampiezza prefissata, maggiore o uguale a 30° e
minore o uguale a 180° , preferibilmente compresa fra 120° e
10 150° .

Inoltre, tale sezione 13 è preferibilmente unita al secondo
condotto 7 tramite un raccordo 17 concavo ad ampio raggio,
con raggio di curvatura compreso fra un decimo e cinque
volte l'ampiezza del diametro di detto secondo condotto 7,
15 preferibilmente fra 0,1 e 0,2 volte l'ampiezza del
summenzionato diametro.

Secondo una forma di realizzazione alternativa, non
rappresentata, detta estremità 18 aperta comprende una
sezione 13 concava ad ampio raggio, con raggio di curvatura
20 compreso fra un decimo e cinque volte l'ampiezza del
diametro di detto secondo condotto 7, preferibilmente fra
0,1 e 0,2 volte l'ampiezza del summenzionato diametro.

Il secondo condotto 7 con il raccordo 17 e/o la sezione 13
disegnano un particolare profilo con una peculiare forma di
25 tromba (trumpet like).

A causa della conformazione della sezione 13, il primo
flusso gassoso, che comprende idrocarburi e che fluisce
all'interno dell'intercapedine 9 anulare, viene deflesso
esternamente, seguendo il summenzionato profilo a forma di

- 10 -

tromba ed espandendosi radialmente verso le pareti tronco-coniche del reattore.

Il secondo flusso gassoso, a causa dell'allargamento e della conformazione conica della sezione di passaggio
5 dell'ugello e a causa del proprio moto vorticoso, tende ad aderire alle pareti curve del raccordo 17 e alle pareti coniche della sezione 13. Ciò permette di operare con velocità più basse, addirittura uguali o inferiori alla metà della velocità richiesta nel caso di un condotto
10 interno 7 avente l'estremità 18 aperta rettilinea e non divergente, e quindi di limitare vantaggiosamente le perdite di carico che intervengono quando si imprime un moto rotatorio al flusso summenzionato. In questo modo, detto secondo flusso si allontana con facilità dalla sua
15 direzione originale e si espande anch'esso verso l'esterno, seguendo il summenzionato profilo a forma di tromba, in direzione delle pareti della zona di reazione 5, parallelamente al primo flusso gassoso comprendente idrocarburi.

20 La descrizione del processo secondo l'invenzione fatta qui sopra è stata fatta con riferimento al caso preferito in cui il flusso comprendente ossigeno è interno al flusso comprendente idrocarburi.

Risultati del tutto confrontabili, sono stati ottenuti
25 quando il flusso comprendente ossigeno è esterno al flusso comprendente idrocarburi.

Secondo ancora una ulteriore forma di realizzazione della presente invenzione, non rappresentata, sia il secondo condotto 7 che l'intercapedine 9 sono dotati di dispositivi

- 11 -

swirlatori 12 conformati in modo tale da imprimere un moto rotatorio ai flussi che li attraversano.

In questo caso, i dispositivi swirlatori 12 sono conformati in modo da impartire ai due flussi gassosi rispettivi moti
5 rotatori di verso opposto, e cioè in controcorrente l'uno rispetto all'altro. In tal modo, al momento del contatto all'interno della camera 5 di reazione, la miscelazione dei due flussi è ulteriormente migliorata.

Il trovato così come descritto, è suscettibile di varianti
10 e modifiche volte a soddisfare esigenze contingenti e specifiche, rientranti nell'ambito di protezione del trovato stesso, così come definito dalle seguenti rivendicazioni.

- 12 -

RIVENDICAZIONI

1. Processo di reforming secondario catalitico, per la produzione di gas di sintesi, del tipo comprendente le fasi successive di:

- alimentare in un reattore di reforming un primo flusso gassoso comprendente idrocarburi ed un secondo flusso gassoso comprendente ossigeno, almeno uno di detti flussi gassosi essendo alimentato in detto reattore in una
10 direzione prefissata di avanzamento sostanzialmente parallela, preferibilmente coassiale, ad un asse longitudinale di detto reattore,

- miscelare detti flussi gassosi in detto reattore, con sostanzialmente contemporanea ossidazione degli idrocarburi
15 di detto primo flusso gassoso da parte dell'ossigeno di detto secondo flusso,

caratterizzato dal fatto che detta fase di miscelazione dei detti flussi gassosi avviene impartendo a detto almeno uno di detti flussi gassosi un moto rotatorio a vortice attorno
20 a detta direzione prefissata di avanzamento.

2. Processo di reforming secondario catalitico secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto almeno uno di detti flussi gassosi corrisponde a detto secondo flusso gassoso comprendente ossigeno.

25 3. Processo di reforming secondario catalitico secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto primo flusso gassoso comprendente idrocarburi e detto secondo flusso gassoso comprendente ossigeno sono alimentati in detto reattore in detta direzione prefissata di

- 13 -

avanzamento, mantenendoli separati per un tratto iniziale di detto reattore di prefissata lunghezza, detti flussi essendo uno interno all'altro e coassiali, e che detta fase di miscelazione avviene a valle di detto tratto, impartendo
5 ad almeno detto flusso interno e coassiale un moto rotatorio a vortice attorno a detta direzione prefissata di avanzamento.

4. Processo di reforming secondario catalitico secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che detto
10 secondo flusso gassoso comprendente ossigeno è interno e coassiale a detto primo flusso gassoso comprendente idrocarburi.

5. Processo di reforming secondario catalitico secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che un moto
15 rotatorio a vortice è impresso a detto primo flusso gassoso comprendente idrocarburi, detto moto rotatorio a vortice di detto primo flusso avendo verso opposto rispetto a detto moto rotatorio di detto secondo flusso.

6. Processo di reforming secondario catalitico secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che detta fase
20 di miscelazione avviene impartendo ad entrambi i flussi gassosi un moto rotatorio a vortice attorno a detta direzione prefissata di avanzamento, il moto rotatorio a vortice di detto primo flusso avendo verso opposto rispetto
25 al moto rotatorio di detto secondo flusso.

7. Reattore per l'attuazione di un processo di reforming secondario secondo la rivendicazione 1, comprendente un
mantello (2) sostanzialmente cilindrico avente asse (A-A) sostanzialmente verticale, una prima zona (Z1) e una
30 seconda zona (Z2), rappresentativamente suddivise da un

- 14 -

piano (8) perpendicolare a detto asse (A-A) e tra loro in comunicazione di fluido, un letto catalitico (3) alloggiato in detta seconda zona, una camera di reazione (5) in detta prima zona (Z1), un primo condotto (8) in comunicazione di
5 fluido con detta camera di reazione (5), un secondo condotto cilindrico (7) avente detta asse (A-A) sostanzialmente verticale, in comunicazione di fluido con detta camera di reazione (5), caratterizzato dal fatto che detto secondo condotto (7) comprende internamente un
10 dispositivo swirlatore (12) per imprimere un moto vorticoso a un fluido che lo attraversa.

8. Reattore secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che detto primo condotto (8) è cilindrico e che detto secondo condotto (7) è coassiale, concentrico e disposto
15 internamente a detto primo condotto (8).

9. Reattore secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che detto secondo condotto cilindrico (7) si estende all'interno di detta camera (5) di reazione.

10. Reattore secondo la rivendicazione 7, caratterizzato
20 dal fatto che detto secondo condotto cilindrico (7) comprende un'estremità (18) aperta divergente verso le pareti di detta camera (5) di reazione.

11. Reattore secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che detta estremità (18) aperta comprende una
25 sezione (13) a forma di tronco di cono, coassiale con detto secondo condotto cilindrico (7) e avente conicità rivolta verso il centro del condotto, con angolo di apertura ad ampiezza prefissata, preferibilmente maggiore o uguale a 30° e minore o uguale a 180°.

- 15 -

12. Reattore secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che detta estremità (18) aperta è unita a detto secondo condotto (7) tramite un raccordo (17) concavo ad ampio raggio, preferibilmente con raggio di curvatura
5 compreso fra un decimo e cinque volte l'ampiezza del diametro di detto secondo condotto (7).

13. Reattore secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che detta estremità (18) aperta comprende una sezione (13) concava ad ampio raggio, preferibilmente con
10 raggio di curvatura compreso fra un decimo e cinque volte l'ampiezza del diametro di detto condotto (7).

14. Reattore secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che detto primo condotto (8) comprende internamente un dispositivo swirlatore (12) per imprimere
15 un moto vorticoso a un fluido che lo attraversa.

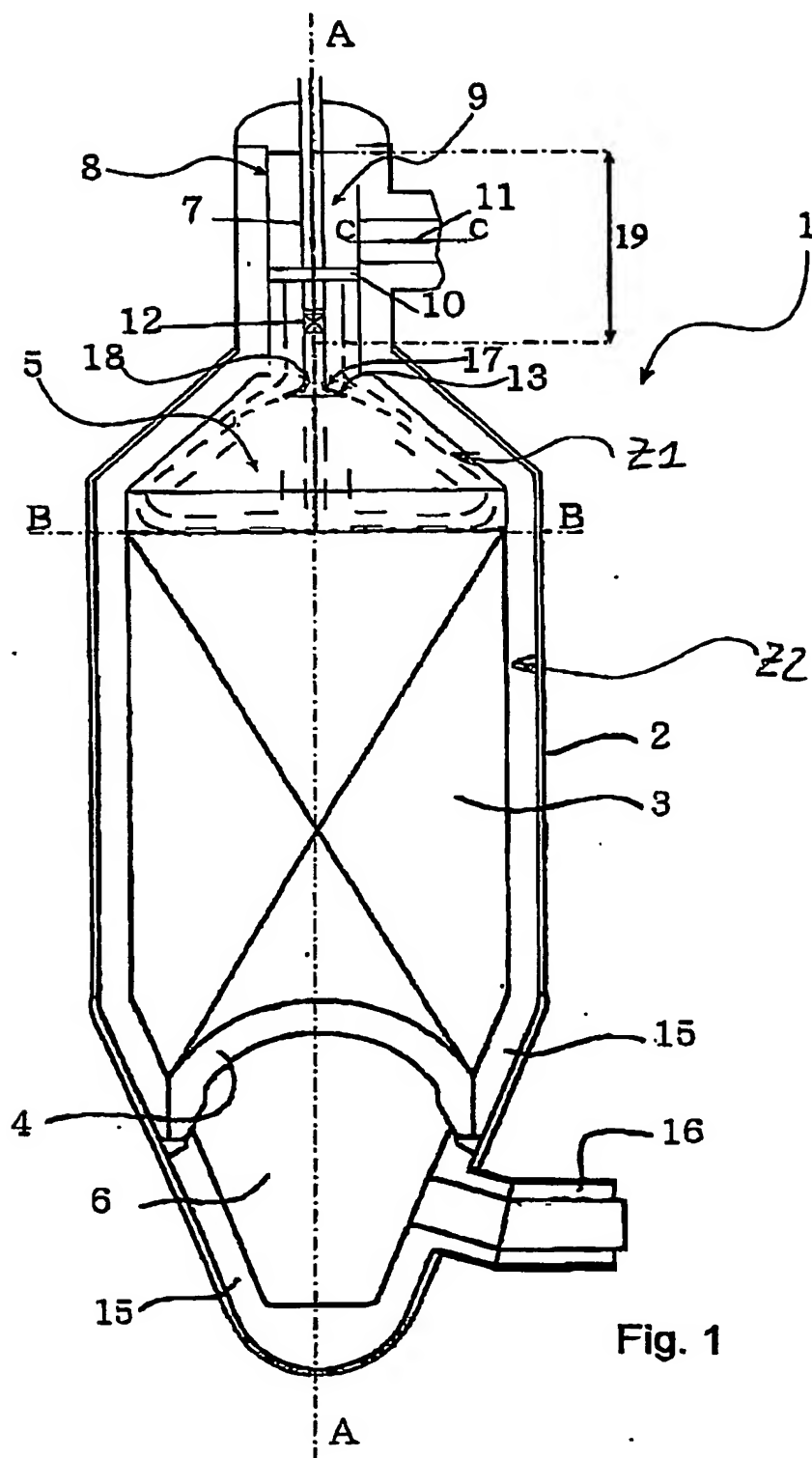
- 16 -

RIASSUNTO

Un processo di reforming secondario catalitico, per la produzione di gas di sintesi, comprende le fasi successive di:

- 5 - alimentare in un reattore di reforming un primo flusso gassoso comprendente idrocarburi ed un secondo flusso gassoso comprendente ossigeno, almeno uno di tali flussi gassosi essendo alimentato nel reattore in una direzione prefissata di avanzamento sostanzialmente parallela, 10 preferibilmente coassiale, ad un asse longitudinale del reattore,
- miscelare i flussi gassosi nel reattore, con sostanzialmente contemporanea ossidazione degli idrocarburi del primo flusso gassoso da parte dell'ossigeno del secondo 15 flusso.

1/3



2/3

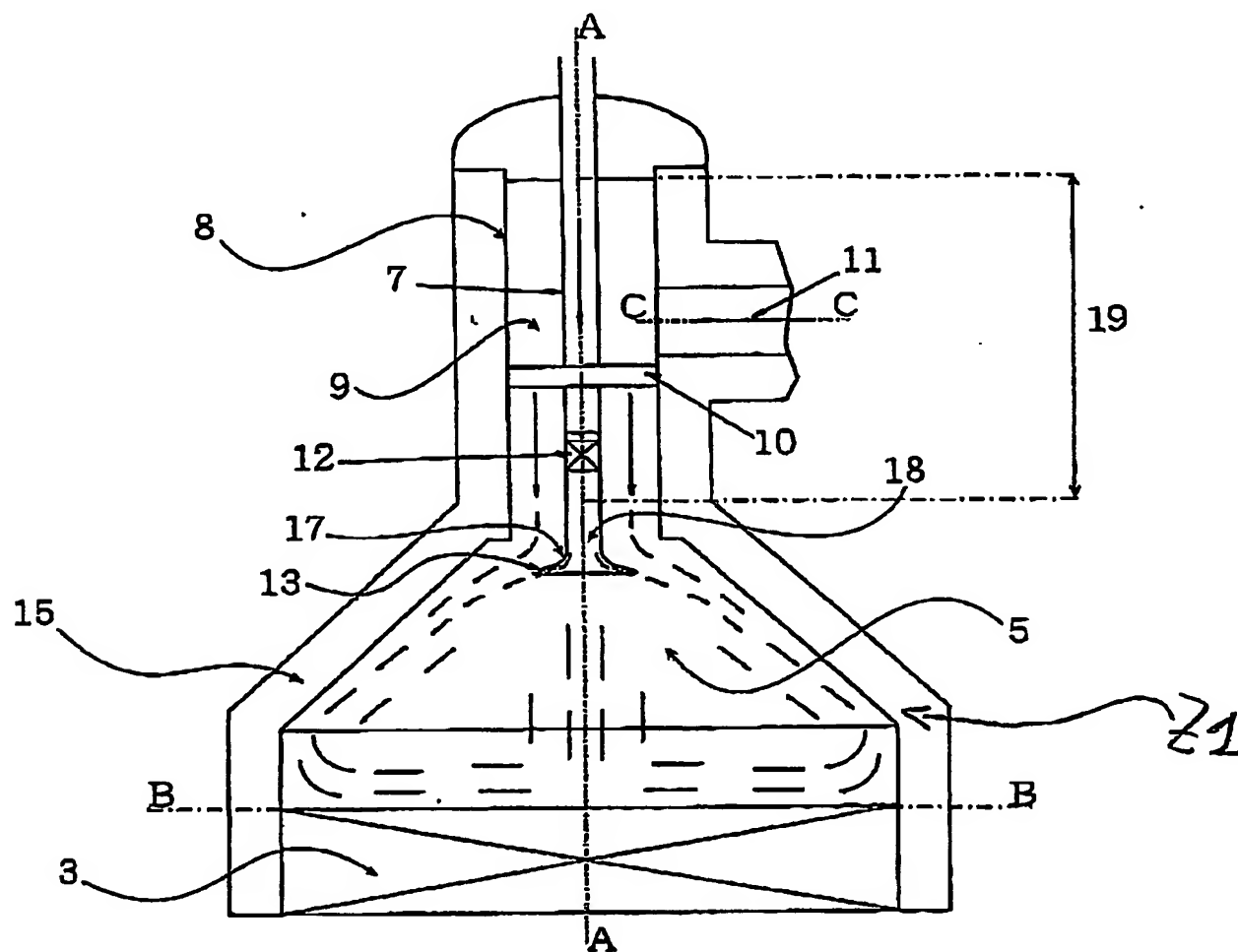


Fig. 2

3/3

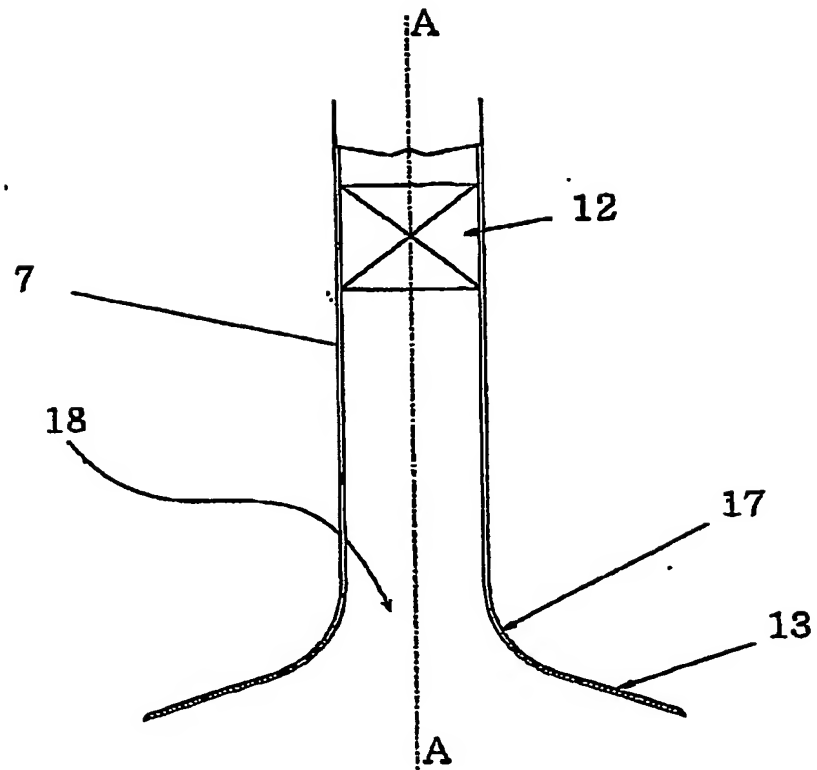


Fig. 3